

51

Int. Cl. 2:

C 08 9/00

C 08 K 5/50

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



AP

DE 27 55 384 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 55 384

21

Aktenzeichen: P 27 55 384.0

22

Anmeldetag: 13. 12. 77

43

Offenlegungstag: 29. 6. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

16. 12. 76 V.St.v.Amerika 751459

54

Bezeichnung: Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung

71

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter: Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Mark, Victor, Evansville; Wilson, Phillip Steven, Mt. Vernon;
Ind. (V.St.A.)

DE 27 55 384 A 1

Dr. r r. nat. Horst Schül r
PATENTANWALT

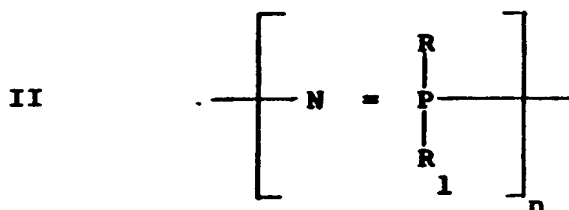
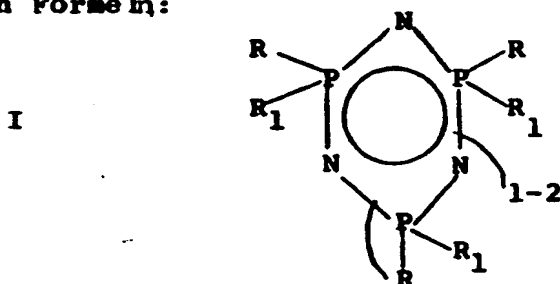
2755384
6000 Frankfurt/Main 1, 12. Dez. 1977
Kaiserstraße 41 Dr. Sch/Ki/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postcheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

1542-8CH-2560

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Patentansprüche

1. Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung, da -
durch gekennzeichnet, dass sie in
Mischung ein hochmolekulares aromatisches Carbonatpoly-
mer und eine geringe Menge eines Phosphazens der folgen-
den Formeln:



enthält, worin R und R₁ unabhängig voneinander ausgewählt
sind aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₃₀ Alkyl;
C₁ bis C₃₀ Alkoxy; Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen;
substituiertem Aryl, worin die Substituenten ausgewählt
sind aus in m d r mehreren Halog natom n, C₁ bis C₃₀
Alkyl od r C₁ bis C₃₀ Alkoxy; Aryloxy mit 6 bis 14 Koh-

809826/0653

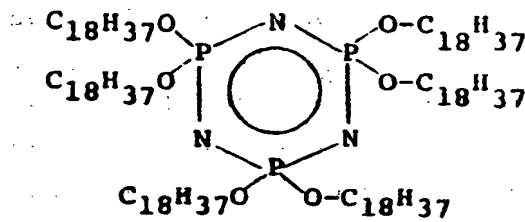
ORIGINAL INSPECTED

lenstoffatomen; substituiertem Aryloxy, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenatomen, C_1 bis C_{30} Alkyl und C_1 bis C_{30} Alkoxy; Alkylthio mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; Arylthio mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; substituiertem Arylthio, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenatomen, C_1 bis C_{30} Alkyl und C_1 bis C_{30} Alkoxy; $-NR_2R_3$, worin R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff; C_1 bis C_{30} Alkyl; Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; substituiertem Aryl, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenatomen, C_1 bis C_{30} Alkyl, C_1 bis C_{30} Alkoxy, mit der Massgabe, dass wenigstens einer der R_2 oder R_3 -Reste verschieden ist von Wasserstoff; Halogen; mit der Massgabe, dass wenigstens einer der R oder R_1 -Reste von Halogen verschieden ist; und n eine ganze Zahl von 3 bis etwa 50000 ist.

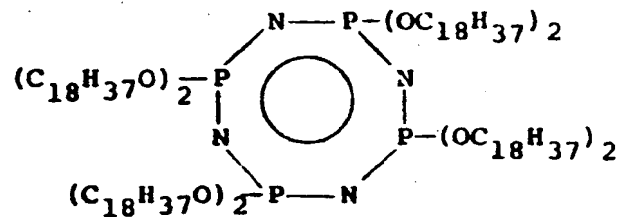
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphazen in einer Menge von 0,05 bis etwa 5,0 Teile pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren vorliegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Carbonatpolymere von Bisphenol-A abgeleitet ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das aromatische Carbonatpolymer ein Copolymer ist, welches aus Bisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A abgeleitet ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphazen die folgende Formel aufweist:

809826/0653

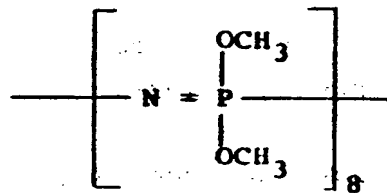
- 3 -



6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphazen die folgende Formel aufweist:



7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphazen die folgende Formel aufweist:



809826/0653

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

4

2755384
6000 Frankfurt/Main 1, 12. Dez. 1977
Kaiserstraße 41 Dr. Sch./Ei
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 282420-602 Frankfurt-M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

1512-1 CH-2550

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, N.Y. /U.S.A.

Plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung.

Die Erfindung betrifft eine plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzung, die in Mischung ein hochmolekulares aromatisches Carbonatpolymer und eine geringe Menge eines Phosphazens enthält.

Polycarbonat-Polymere sind ausgezeichnete Formmaterialien, da die daraus hergestellten Produkte hohe Schlagfestigkeit, Zähigkeit, hohe Transparenz, weite Temperaturgrenzen (hohe Schlagbeständigkeit unter -50°C und eine thermische Haltbarkeit gemäss der Bewertung nach Underwriter Laboratories bei 115°C unter Schlag), gute Dimensionsstabilität, hohe Kriechdehnungsbeständigkeit und elektrische Eigenschaften aufweisen, die dieselben als einzigen Träger für stromführende Teil geeignet machen.

809826/0653

- 1 - 5

Polycarbonate sind jedoch sehr schwierig aus Schmelzen zu verarbeiten, weil die Schmelzen ausserordentlich hohe Viskositäten besitzen. Es sind bereits Versuche durchgeführt worden um diese Schwierigkeiten zu beheben, indem andere Materialien, von denen bekannt ist, dass sie die Viskosität anderer Harze herabsetzen, dem Polycarbonat einverleibt werden. Diese Versuche sind indessen im allgemeinen nicht erfolgreich verlaufen. Viele Standardmittel zur Einstellung der Viskosität scheinen gar keine oder nur geringe Wirkung auf die Viskosität des Polycarbonats zu haben. Andere Verbindungen, von denen bekannt ist, dass sie die Viskosität von Kunstharzen verringern, haben eine abbauende Wirkung auf die Polycarbonatharze. Einige Verbindungen, die üblicherweise verwendet werden um die Verarbeitbarkeit von Polymeren zu verbessern, erzeugen eine Versprödung der Polycarbonate, wenn sie damit gemischt werden und das Harz erhöhten Temperaturen ausgesetzt wird, wie es beispielsweise beim Ausformen der Fall ist. Weitere Materialien, die für die Modifizierung von anderen Kunststoffen zufriedenstellend sind, haben eine zu grosse Flüchtigkeit, um in Polycarbonate einverleibt zu werden, weil die Polycarbonate wesentlich höhere Schmelzpunkte besitzen als viele andere Thermoplasten.

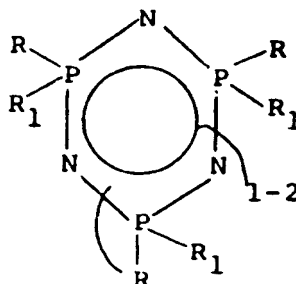
Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch die Zumischung einer geringen Menge eines Phosphazens zu einem hochmolekularen aromatischen Carbonatpolymeren die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung verringerte Schmelzviskosität besitzt und beim Ausformen nicht spröde wird oder abgebaut wird und so ihre charakteristische hohe Schlagfestigkeit beibehält.

Bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung ist der Phosphazen-Zusatzstoff gekennzeichnet durch die folgenden Formeln:

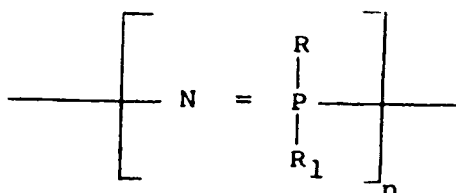
809826/0653

- 2 - 6

I.



II.



worin R und R₁ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus C₁ bis C₃₀ Alkyl; C₁ bis C₃₀ Alkoxy; Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; substituiertem Aryl, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenen, C₁ bis C₃₀ Alkyl oder C₁ bis C₃₀ Alkoxy; Aryloxy mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; substituiertem Aryloxy, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenen, C₁ bis C₃₀ Alkyl und C₁ bis C₃₀ Alkoxy; Alkylthio mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; Arylthio mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen; substituiertem Arylthio, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenen, C₁ bis C₃₀ Alkyl und C₁ bis C₃₀ Alkoxy; -NR₂R₃, worin R₂ und R₃ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, C₁ bis C₃₀ Alkyl, Aryl mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, substituiertem Aryl, worin die Substituenten ausgewählt sind aus einem oder mehreren Halogenen, C₁ bis C₃₀ Alkyl, C₁ bis C₃₀ Alkoxy mit der Massgabe, dass wenigstens einer der Reste R₂ oder R₃ von Wasserstoff verschieden ist; Halogen mit der Massgabe, dass wenigstens einer der Reste R oder R₁ von Halogen verschieden ist; n eine ganze Zahl von 3 bis etwa 50000 ist.

809826/0653

- 7 -

Die Menge des bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendeten Phosphazens kann von 0,05 bis etwa 5,0 Teile pro hundert Teile des aromatischen Carbonatpolymeren betragen. Vorzugsweise werden die Phosphazene in Mengen von 0,25 bis 2,0 Teilen pro hundert Teile des aromatischen Carbonatpolymeren verwendet.

Die Phosphazene der vorliegenden Erfindung sind wohl bekannt und werden nach bekannten Verfahren hergestellt, wie sie von H.R. Allcock in "Phosphor-Stickstoffverbindungen" Academic Press (New York) 1972 beschrieben sind.

Bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung haben die hochmolekularen aromatischen Polycarbonate, die hierin als Homopolymere und Copolymere sowie als Mischungen derselben verwendet werden können, eine grundmolare Viskositätszahl (intrinsic viscosity) von 0,40 bis 1,0 dl/g, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C, und sie werden durch Reaktion eines zweiwertigen Phenols mit einem Carbonatvorläufer hergestellt. Typische Beispiele für die zweiwertigen Phenole, die bei der praktischen Durchführung verwendet werden können, sind: Bisphenol-1, (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan), Bis(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 1,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrachlor-1,4'-dihydroxydiphenyl)-propan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrabrom-1,4'-dihydroxydiphenyl)-propan, (3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxydiphenyl)-methan. Andere zweiwertige Phenole vom Bisphenol-Typ sind ebenfalls verfügbar und sind beispielsweise in den US-Patenten 2 999 835, 3 028 365 und 3 334 151 beschrieben.

Es ist selbstverständlich auch möglich, zwei oder mehrere unterschiedliche zweiwertige Phenole oder ein Copolymer aus einem zweiwertigen Phenol mit einem Glycol oder mit Hydroxy- oder säureendendem Polyester oder mit einer dibasischen Säure im Falle, dass ein Carbonat-Copolymer oder Interpolymer statt einem Homopolymer gewünscht wird, für die Herstellung der aromatischen Carbonat-Polymere der vorliegenden Erfindung zu ver-

800026/0653

- 7 8

wenden. Ebenfalls können bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung Mischungen aus beliebigen der oben genannten Materialien Anwendung finden, um das aromatische Carbonatpolymer zu liefern.

Der Carbonatvorläufer kann entweder ein Carbonylhalogenid, ein Carbonatester oder ein Halogenformiat sein. Die Carbonylhalogenide, die hierin Verwendung finden können, sind Carbonylbromid, Carbonylchlorid und Mischungen derselben. Typische Beispiele der Carbonatester, die hierin Anwendung finden können, sind Diphenylcarbonat, Di-(halogenphenyl)-carbonate wie beispielsweise Di-(chlorphenyl)-carbonat, Di-(bromphenyl)-carbonat, Di-(trichlorphenyl)-carbonat, Di-(tribromphenyl)-carbonat usw., Di-(alkylphenyl)carbonate wie Di-(tolyl)-carbonat usw., Di-(naphthyl)-carbonat, Di-(chlornaphthyl)-carbonat, Phenyl-tolyl-carbonat, Chlorphenyl-chlornaphthyl-carbonat usw. oder Mischungen derselben. Die Halogenformiate, die für die Verwendung in der vorliegenden Anmeldung geeignet sind, umfassen Bis-halogenformiate von zweiwertigen Phenolen (Bis-chloroformiate des Hydrochinons usw.) oder der Glycole (Bis-halogenformiate des Äthylenglycols, Neopentylglycols, Polyäthylenglycols usw.). Obgleich andere Carbonatvorläufer dem Fachmann ohne weiteres geläufig sind, so ist doch Carbonylchlorid, das auch als Phosgen bekannt ist, der bevorzugte Carbonatvorläufer.

Ebenfalls umfasst werden die polymeren Derivate eines zweiwertigen Phenols, einer Dicarbonsäure und der Kohlensäure. Dieselben sind in dem US-Patent 3 169 121 offenbart, dessen Offenbarungsgehalt durch diese Bezugnahme in vollem Umfange in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Die aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung können unter Verwendung eines Molekulargewichtregulators, eines Säureakzeptors und eines Katalysators hergestellt werden. Die bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens verwendeten Molekulargewichtsregulatoren umfassen einwertige Phenole wie Phenol, Chroman-I, p-tert. Butylphenol, p-Bromphenol,

809826/0653

- 9 -

_____ primäre und sekundäre Amine usw. Vorzugsweise wird Phenol als Molekulargewichtsregulator verwendet.

Ein geeigneter Säureakzeptor kann entweder ein organischer oder ein anorganischer Säureakzeptor sein. Ein geeigneter organischer Säureakzeptor ist ein tertiäres Amin und umfasst Materialien wie Pyridin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Tributylamin usw. Der anorganische Säureakzeptor kann entweder ein Hydroxid, ein Carbonat, ein Bicarbonat oder ein Phosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls sein.

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren können beliebige geeignete Katalysatoren sein, die die Polymerisation des Bisphenol-A mit Phosgen unterstützen. Geeignete Katalysatoren umfassen tertiäre Amine wie beispielsweise Triäthylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylanilin, quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Tetraäthylammoniumbromid, Cetyltriäthylammoniumbromid, Tetra-n-heptylammoniumiodid, Tetra-n-propylammoniumbromid, Tetramethylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetra-n-butylammoniumiodid, Benzyltrimethylammoniumchlorid und quaternäre Phosphoniumverbindungen wie beispielsweise n-Butyltriphenylphosphoniumbromid und Methyltriphenylphosphoniumbromid,

Ebenfalls umfasst werden verzweigte Polycarbonate, in denen eine polyfunktionelle aromatische Verbindung mit dem zweiwertigen Phenol und dem Carbonatvorläufer umgesetzt wird, um ein thermoplastisches willkürlich verzweigtes Polycarbonat zu ergeben.

Diese polyfunktionellen aromatischen Verbindungen enthalten wenigstens drei funktionelle Gruppen, bei denen es sich um die Carboxylgruppe, die Carbonsäureanhydridgruppe, die Halogenformylgruppe oder Mischungen derselben handeln kann. Beispiele dieser polyfunktionellen aromatischen Verbindungen, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen: Trimellithsäureanhydrid, Trimellithsäure, Trimellithyltrichlorid, 4-Chlorformylphthalsäureanhydrid, Pyromellithsäure, Pyromellithsäuredianhydrid, Mellithsäure, Mellithsäureanhydrid, Trimesinsäure,

809826/0653

- X - 10

Benzophenontetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäureanhydrid und dergleichen. Die bevorzugten polyfunktionellen aromatischen Verbindungen sind Trimellithsäureanhydrid oder Trimellithsäuren und ihre Halogenformyl-Derivate.

Ebenfalls umfasst werden Mischungen aus einem linearen Polycarbonat und einem verzweigten Polycarbonat.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können durch Mischen des hochmolekularen aromatischen Polycarbonats mit dem Zusatzstoff nach herkömmlichen Verfahrensweisen hergestellt werden.

Es ist offensichtlich, dass andere Materialien ebenfalls zusammen mit dem aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, und solche anderen Materialien umfassen antistatische Mittel, Pigmente, thermische Stabilisatoren, Ultraviolettlicht-Stabilisatoren, verstärkende Füllstoffe und dergleichen.

Um die vorliegende Erfindung näher zu erläutern, werden nachfolgend spezielle Beispiele angeführt. Diese Beispiele sollen indessen lediglich zur Erläuterung dienen und die Erfindung, wie sie in der vorliegenden Anmeldung offenbart und beansprucht wird, in keiner Weise beschränken. In den Beispielen beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Beispiel 1

100 Teile eines aromatischen Polycarbonats, das aus 2,2-Bis(1-hydroxyphenyl)-propan und Phosgen in Anwesenheit eines Säureakzeptors und eines Molekulargewichtregulators hergestellt worden war und eine grundmolare Viskositätszahl (intrinsic viscosity) von etwa 0,57 aufwies, wurde mit den in der Tabelle aufgeführten Zusatzstoffen durch Zusammenmischen der Ingredienzien in einem Laboratoriumstrommelmischer gemischt. Die erhaltene Mischung wurde dann einem Extruder zugeführt, der bei etwa

009826/0653

- ✓ - 11

265°C betrieben wurde und das Extrudat wurde zu Pellets zerkleinert.

Die Pellets wurden dann einem Plastometer zugeführt und die Fliessrate des Polymeren wurde gemäss ASTM D1238-70, Bedingung O, gemessen. Die Schmelzflussrate ist in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Darüber hinaus wurden die Pellets im Spritzgussverfahren bei etwa 315°C zu Testprobestücken mit den Abmessungen 12,7 cm x 12,7 mm x 3,2 mm (5 inch x 1/2 inch x 1/8 inch) ausgeformt.

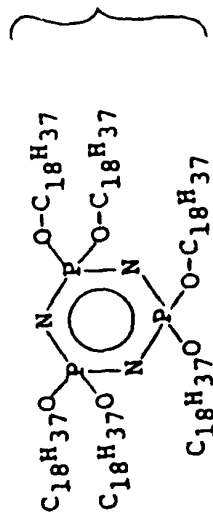
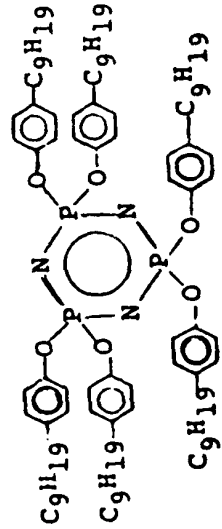
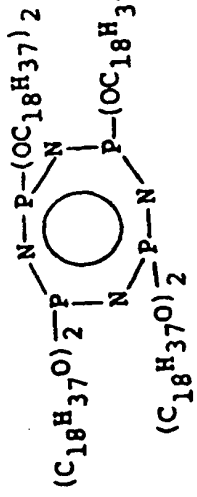
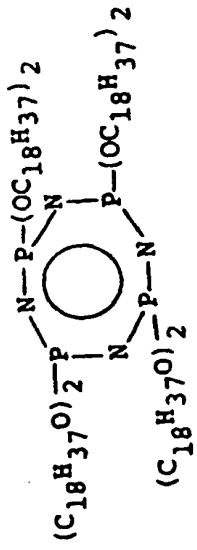
Die Schlagfestigkeit dieser Probestücke wurde gemäss dem Izod-Test ASTM D-256 bestimmt. Die Schlagfestigkeit ist ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Die mit "kontrollversuch" versehene Probe des Polycarbonats wurde ohne Zusatzstoffe hergestellt.

009026/0653

- 8 - 12

Tabelle

Zusatzstoff Menge des Zusatzstoffes (Teile pro Hundert) Schmelzflussrate (g/10 min.) Schlagfestigkeit (Ft.Lbs./In.)

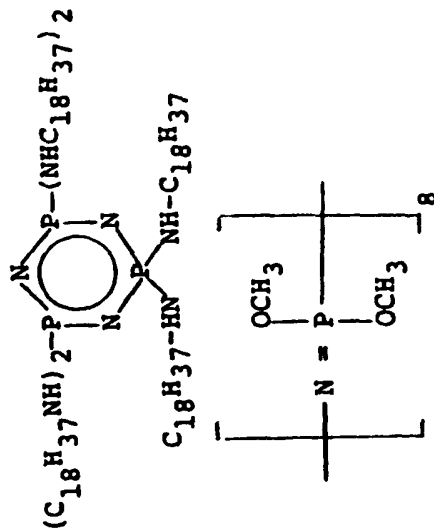
Kontrollversuch	-	10,26	15,0
	0,25	20,44	15,7
	0,50	25,14	14,6
	0,50	11,60	15,2
	0,50	15,16	16,0

809826 / 0653

- 13 -

Tabelle

Zusatzstoff	Menge des Zusatzstoffes (Teile pro Hundert)	Schmelzflussrate (g/10 min.)	Schlagfestigkeit (Ft. Lbs./In.)
$\begin{array}{c} \text{(C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH)}_2\text{-P} \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH-NH-P} \\ \text{NH-C}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$	0,50	16,55	16,1
	0,50	14,23	15,2



009826/0653

2755384

- 14

Aus den Daten der Tabelle ist ersichtlich, dass dann, wenn die vorliegenden Phosphazene-Zusatzstoffe zu dem hochmolekularen aromatischen Polycarbonat hinzugegeben werden, die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung eine verringerte Schmelzviskosität besitzt, wie es aus der höheren Schmelzflussrate resultiert, während die Schlagfestigkeit beibehalten wird.

809826/0653

